

## <資料>Cu-As-H<sub>2</sub>O系とCu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図について

著者	西村 忠久, 戸沢 一光
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	36
号	1
ページ	81-90
発行年	1980-09-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32792">http://hdl.handle.net/10097/32792</a>

# Cu-As-H<sub>2</sub>O 系と Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図について

西 村 忠 久\* 戸 沢 一 光\*

## 1. 緒 言

非鉄製錬において代表的な含ヒ素製錬中間産物である硫化ヒ素や金属ヒ化物を湿式処理するための酸化溶解反応を考える場合には電位-pH 図によって熱力学的考察を行うと便利である。著者らはすでに硫化ヒ素の湿式処理の基本となる As-S-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図について報告した<sup>1)</sup>。本報告では含ヒ素有価製錬中間産物の主体をなすヒ化銅を湿式処理する場合に必要な Cu-As-H<sub>2</sub>O 系と Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図の作製を試みた。Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図については Luganov ら<sup>2)</sup>の報告があるが計算に用いた熱力学的数値が古く、最近の熱力学的数値に基づいた電位-pH 図の作製が望まれる。また湿式処理の有効な手段であるアンモニア浸出の基本となる Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図は現在まで作製されていない。

## 2. 電位-pH 図の作製に用いた標準生成自由エネルギー変化

最近各種化合物やイオン種の熱力学的数値は National Bureau of Standards によって推奨値としてまとめられている<sup>3)</sup>。著者らは未記載の Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>4)</sup>と Cu<sub>3</sub>As<sup>5)</sup>の標準生成自由エネルギー

第1表 25℃における Cu-As-H<sub>2</sub>O 系と Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図の作製に用いた各種化合物およびイオン種の  $\Delta G^{\circ}_{298}$

化合物またはイオン種	$\Delta G^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)	化合物またはイオン種	$\Delta G^{\circ}_{298}$ (kcal/mol)
AsO <sup>+</sup> (aq)	-39.15	HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	-61.8
AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	-83.66	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	-15.6
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-155.00	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq)	3.72
AsH <sub>3</sub> (g)	16.47	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq)	-7.28
HAsO <sub>2</sub> (aq)	-96.25	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (aq)	-17.48
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-170.82	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (aq)	-26.60
H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-180.04	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> (aq)	-32.13
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (aq)	-183.1	Cu <sub>3</sub> As (c)	-25.76
Cu <sup>+</sup> (aq)	11.95	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (c)	-310.9
Cu <sup>2+</sup> (aq)	15.66	H <sub>2</sub> O (l)	-56.687
CuO (c)	-31.0	NH <sub>3</sub> (aq)	-6.35
CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-43.9	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	-18.97
Cu <sub>2</sub> O (c)	-34.9		

\* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) 戸沢一光, 西村忠久: 選研彙, **34** (1977), 74.
- 2) V. A. Luganov & E. N. Sazhin: Preprint of the 18th CIM Annual Conference of Metallurgists in Sudbury, Ontario, Canada.
- 3) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey & R. H. Schumm: *National Bureau of Standards, Technical Notes*, 270-3 (1968), 270-4(1969)
- 4) W. M. Latimer: *Oxidation Potential (2nd Ed.)*. Prentice-Hall, New York (1952)

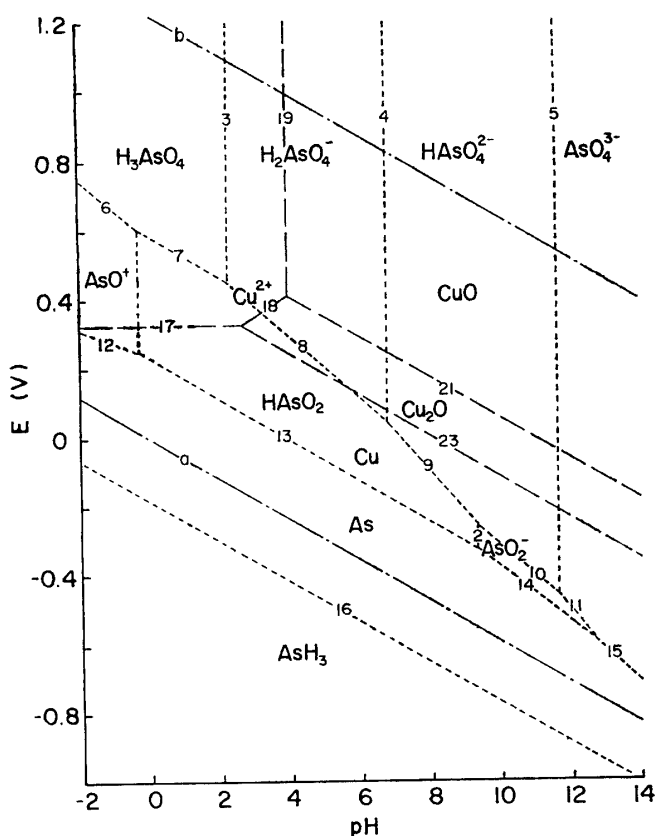
ギー変化の値の他はこの推奨値を用いて計算した. Cu-As-H<sub>2</sub>O 系と Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図の作製に必要な 25°C の標準生成自由エネルギー変化 ( $\Delta G^\circ_{298}$ ) の値を第1表に示す.

また本系では銅-ヒ素化合物として Cu<sub>3</sub>As と Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を考えた.

### 3. 25°C における Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図

すでに As-H<sub>2</sub>O 系および Cu-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図については Pourbaix の著書<sup>6)</sup>に示されており, 第1表に示した値を用いて計算した結果を第1図に示す. この図の各線に相当する反応および平衡電位, 平衡pHは第2表に示した. これらの関係に基づいて Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の反応を考えると第3表となり, 水溶液中に溶解した全 Cu 濃度, [Cu]<sub>T</sub>, を  $3 \times 10^{-3}$  mol/l, 全 As 濃度, [As]<sub>T</sub>, を  $10^{-3}$  mol/l, P<sub>AsH<sub>3</sub></sub> を  $10^{-3}$  atm の条件で作製した Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図は第2図である. なお Cu<sub>3</sub>As が溶解して [As]<sub>T</sub> =  $10^{-3}$  mol/l となるときは [Cu]<sub>T</sub> =  $3 \times 10^{-3}$  mol/l となるから [Cu]<sub>T</sub> としてはこの値に規定した. また AsH<sub>3</sub> の人体に及ぼす影響としては P<sub>AsH<sub>3</sub></sub> が  $10^{-3}$  atm 以上では極めて危険であるといわれるので P<sub>AsH<sub>3</sub></sub> =  $10^{-3}$  atm を採用した.

図から明らかのように Cu<sub>3</sub>As を酸化溶解すると酸性溶液では銅は Cu<sup>2+</sup> の形で, ヒ素は AsO<sup>+</sup>



第1図 25°Cにおける As-H<sub>2</sub>O 系と Cu-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図

---- As-H<sub>2</sub>O 系, —— Cu-H<sub>2</sub>O 系

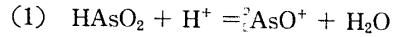
([Cu]<sub>T</sub> = 0.3 mol/l, [As]<sub>T</sub> = 0.1 mol/l, P<sub>AsH<sub>3</sub></sub> =  $10^{-3}$  atm)

- 5) I. Barin, O. Knacke & O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- 6) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (1966), Pergamon.

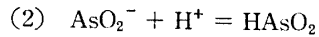
あるいは HAsO<sub>2</sub> の形で完全に溶解する。中性溶液では銅は Cu<sub>2</sub>O の形で存在し、ヒ素は H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> の形で溶解する。さらに酸化還元電位が高まると Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を生成する。一方アルカリ溶液では銅は Cu あるいは Cu<sub>2</sub>O, CuO の形で沈殿し、ヒ素は完全に溶解する。

第2表 25℃における As-H<sub>2</sub>O 系および Cu-H<sub>2</sub>O 系の反応と平衡電位, 平衡 pH

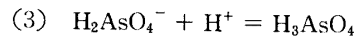
As-H<sub>2</sub>O 系



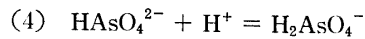
$$\text{pH} = -0.30 + \log \frac{[\text{HAsO}_2]}{[\text{AsO}^+]}$$



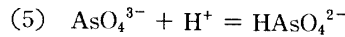
$$\text{pH} = 9.24 + \log \frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{HAsO}_2]}$$



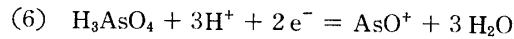
$$\text{pH} = 2.24 + \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$$



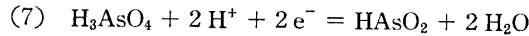
$$\text{pH} = 6.76 + \log \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}$$



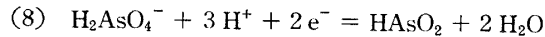
$$\text{pH} = 11.61 + \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}$$



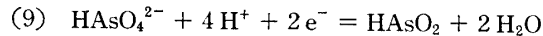
$$E = 0.566 - 0.0887 \text{ pH} + 0.0296 \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{AsO}^+]}$$



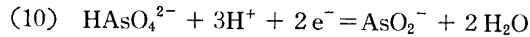
$$E = 0.575 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0296 \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]}$$



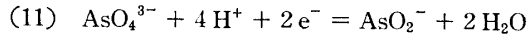
$$E = 0.642 - 0.0887 \text{ pH} + 0.0296 \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_2]}$$



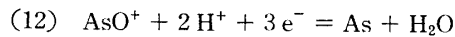
$$E = 0.841 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0296 \log \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{HAsO}_2]}$$



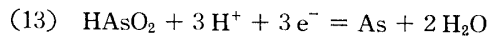
$$E = 0.568 - 0.0887 \text{ pH} + 0.0296 \log \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{AsO}_2^-]}$$



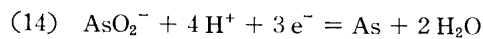
$$E = 0.911 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0296 \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_2^-]}$$



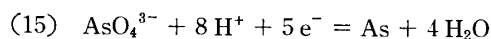
$$E = 0.254 - 0.0394 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{AsO}^+]$$



$$E = 0.248 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{HAsO}_2]$$

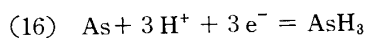


$$E = 0.430 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{AsO}_2^-]$$

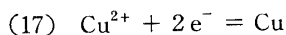


$$E = 0.622 - 0.0946 \text{ pH} + 0.0118 \log [\text{AsO}_4^{3-}]$$

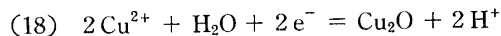
第2表 つづき



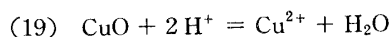
$$E = -0.238 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0197 \log P_{\text{AsH}_3}$$

Cu-H<sub>2</sub>O 系

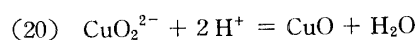
$$E = 0.340 + 0.0296 \log [\text{Cu}^{2+}]$$



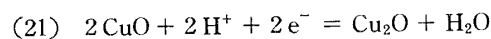
$$E = 0.207 + 0.0591 \text{ pH} + 0.0591 \log [\text{Cu}^{2+}]$$



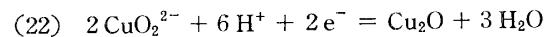
$$\text{pH} = 3.68 - 0.50 \log [\text{Cu}^{2+}]$$



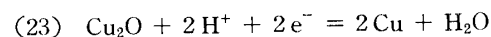
$$\text{pH} = 16.07 - 0.50 \log [\text{CuO}_2^{2-}]$$



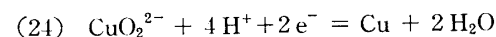
$$E = 0.642 - 0.0591 \text{ pH}$$



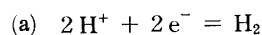
$$E = 2.540 - 0.1773 \text{ pH} + 0.0591 \log [\text{CuO}_2^{2-}]$$



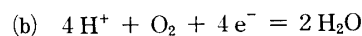
$$E = 0.472 - 0.0591 \text{ pH}$$



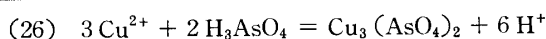
$$E = 1.506 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0296 \log [\text{CuO}_2^{2-}]$$



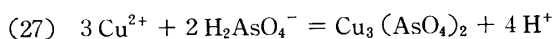
$$E = -0.0591 \text{ pH} - 0.0296 \log P_{\text{H}_2}$$



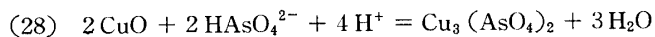
$$E = 1.229 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0148 \log P_{\text{O}_2}$$

第3表 25℃における Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の反応と平衡電位, 平衡 pH

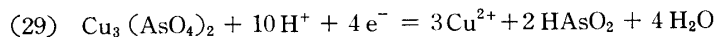
$$\text{pH} = 1.13 - 0.50 \log [\text{Cu}^{2+}] - 0.33 \log [\text{H}_3\text{AsO}_4]$$



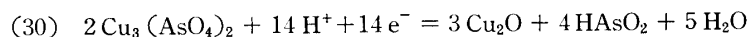
$$\text{pH} = 0.40 - 0.75 \log [\text{Cu}^{2+}] - 0.50 \log [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$$



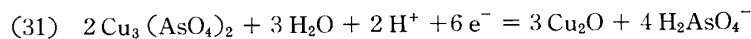
$$\text{pH} = 8.50 + 0.50 \log [\text{HAsO}_4^{2-}]$$



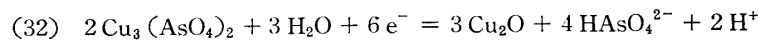
$$E = 0.665 - 0.1478 \text{ pH} - 0.0443 \log [\text{Cu}^{2+}] - 0.0296 \log [\text{HAsO}_2]$$



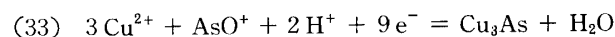
$$E = 0.469 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0169 \log [\text{HAsO}_2]$$



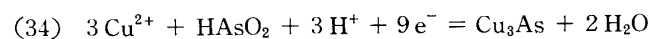
$$E = 0.238 - 0.0197 \text{ pH} - 0.0394 \log [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$$



$$E = -0.028 + 0.0197 \text{ pH} - 0.0394 \log [\text{HAsO}_4^{2-}]$$



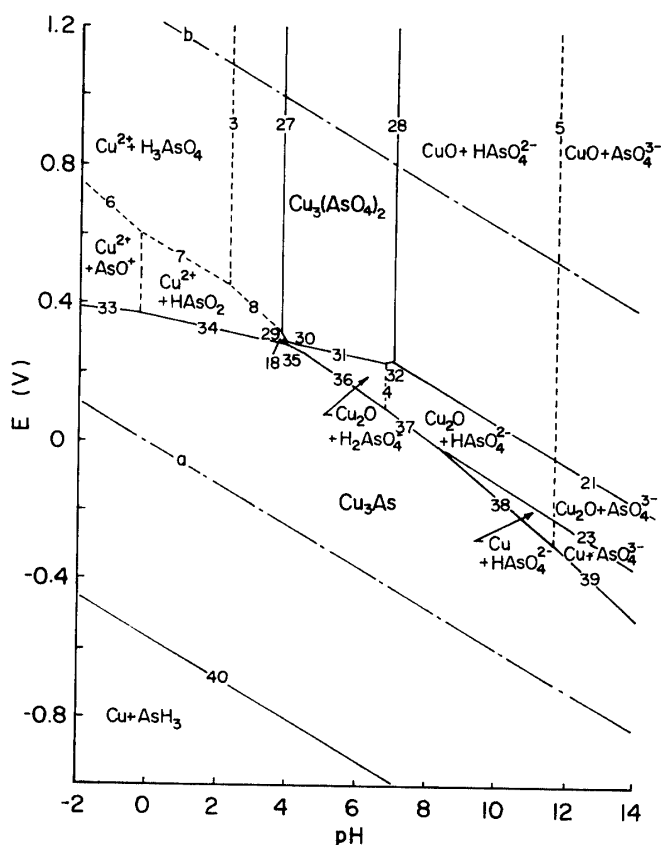
$$E = 0.435 - 0.0131 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{Cu}^{2+}] + 0.0066 \log [\text{AsO}^+]$$



$$E = 0.433 - 0.0197 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{Cu}^{2+}] + 0.0066 \log [\text{HAsO}_2]$$

第3表 つづき

- (35)  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HAsO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = 2\text{Cu}_3\text{As} + 7\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.547 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0099 \log [\text{HAsO}_2]$
- (36)  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 18\text{H}^+ + 16\text{e}^- = 2\text{Cu}_3\text{As} + 11\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.570 - 0.0665 \text{ pH} + 0.0074 \log [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$
- (37)  $3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HASO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ + 16\text{e}^- = 2\text{Cu}_3\text{As} + 11\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.620 - 0.0739 \text{ pH} + 0.0074 \log [\text{HASO}_4^{2-}]$
- (38)  $3\text{Cu} + \text{HASO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.709 - 0.0827 \text{ pH} + 0.0118 \log [\text{HASO}_4^{2-}]$
- (39)  $3\text{Cu} + \text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.846 - 0.0946 \text{ pH} + 0.0118 \log [\text{AsO}_4^{3-}]$
- (40)  $\text{Cu}_3\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = 3\text{Cu} + \text{AsH}_3$   
 $E = -0.610 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0197 \text{ P}_{\text{AsH}_3}$

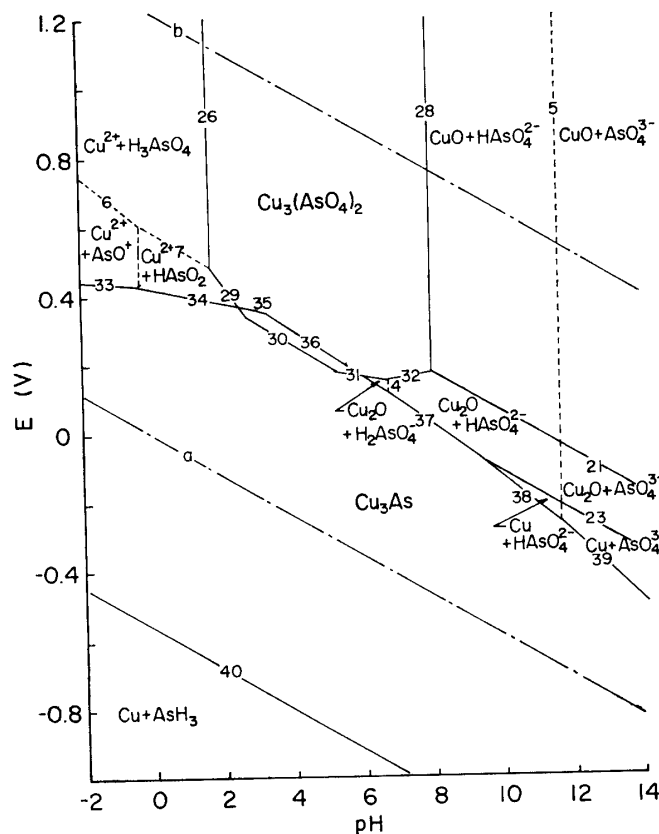


第2図 25°Cにおける Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図  
 ([Cu]<sub>T</sub> = 3 × 10<sup>-3</sup> mol/l, [As]<sub>T</sub> = 10<sup>-3</sup> mol/l,  
 P<sub>AsH<sub>3</sub></sub> = 10<sup>-3</sup> atm)

実際に浸出を行う場合に近い条件, [Cu]<sub>T</sub> = 0.3 mol/l, [As]<sub>T</sub> = 0.1 mol/l (水に対する As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度は 25°C では約 0.2 mol/l であるから As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は析出しない) で Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図を作製すると第3図となる。Cu<sub>3</sub>As の安定領域と Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の安定領域は重なる。このような図が作製されるのは、Cu<sub>3</sub>As, Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の標準生成自由エネルギー変化の値の不確かさ

によるものと思われ, 正確な数値の測定が待たれる.

第2図と第3図から  $[\text{Cu}]_T$ ,  $[\text{As}]_T$  が低下すると  $\text{Cu}_3\text{As}$  の安定領域は負の電位側に移行し, また  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  の安定領域は正の電位側に移行する上に安定領域の pH 領域は狭くなることがわかる.



第3図 25°C における Cu-As-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図  
 $([\text{Cu}]_T = 0.3 \text{ mol/l}, [\text{As}]_T = 0.1 \text{ mol/l}, P_{\text{AsH}_3} = 10^{-3} \text{ atm})$

#### 4. 25°C における Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図

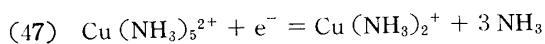
すでに Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図は発表されているが<sup>7)</sup>, 第1表に示した値を用いて計算した結果を第4図に示した. なお銅のアンミン錯イオンとして  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  ( $n = 1 \sim 5$ ) を考えた. この図の各線に相当する反応および平衡 pH は第2表と第4表に示した. これらの関係に基づいて Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の反応を考えると第5表となり,  $[\text{Cu}]_T = 0.3 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{As}]_T = 0.1 \text{ mol/l}$ ,  $P_{\text{AsH}_3} = 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 1.0$  および  $5.0 \text{ mol/l}$  なる条件で作製した Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図は第5図と第6図である.  $\text{Cu}_3\text{As}$  を酸素加圧下でアンモニア浸出すると銅は  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  の形で, ヒ素は  $\text{HAsO}_4^{2-}$  の形で完全に溶解する.  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$  が増すと銅が  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  の形で溶解する pH 範囲は広がる.

7) P. Duby: *The Thermodynamic Properties of Aqueous Inorganic Copper Systems*, (1977), 50, INCRA, Series on the Metallurgy of Copper, 4.

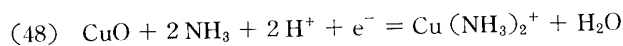




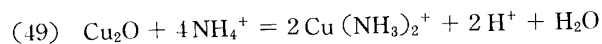
## 第4表 つづき



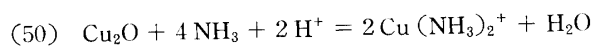
$$E = 0.109 - 0.1773 \log [\text{NH}_3] + 0.0591 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}$$



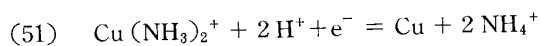
$$E = 1.240 - 0.1182 \text{ pH} + 0.1182 \log [\text{NH}_3] - 0.0591 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$$



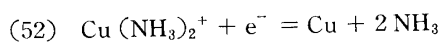
$$\text{pH} = 8.40 - 2 \log [\text{NH}_4^+] + \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$$



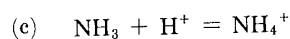
$$\text{pH} = 10.12 + 2 \log [\text{NH}_3] - \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$$



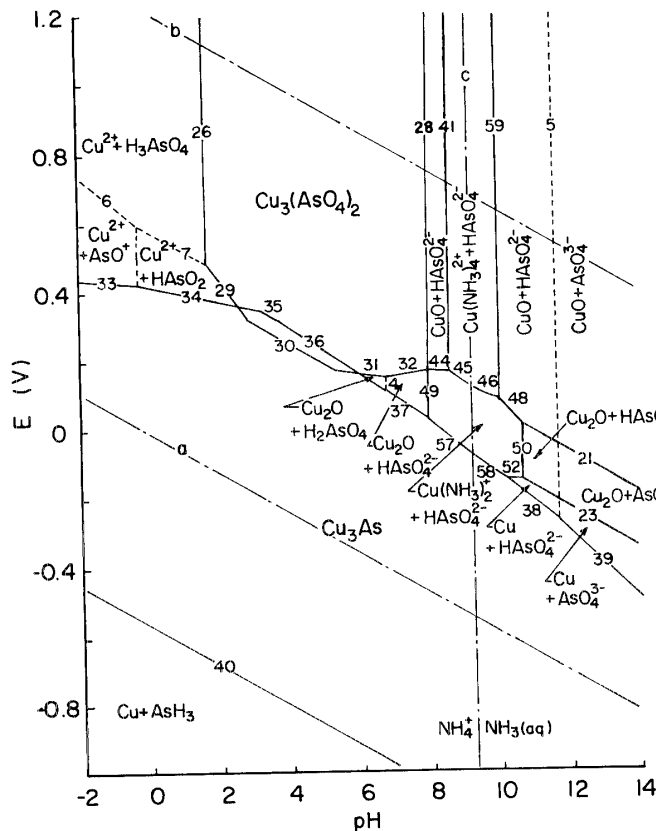
$$E = 0.969 - 0.1182 \text{ pH} - 0.1182 \log [\text{NH}_4^+] + 0.0591 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$$



$$E = -0.126 - 0.1182 \log [\text{NH}_3] + 0.591 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$$



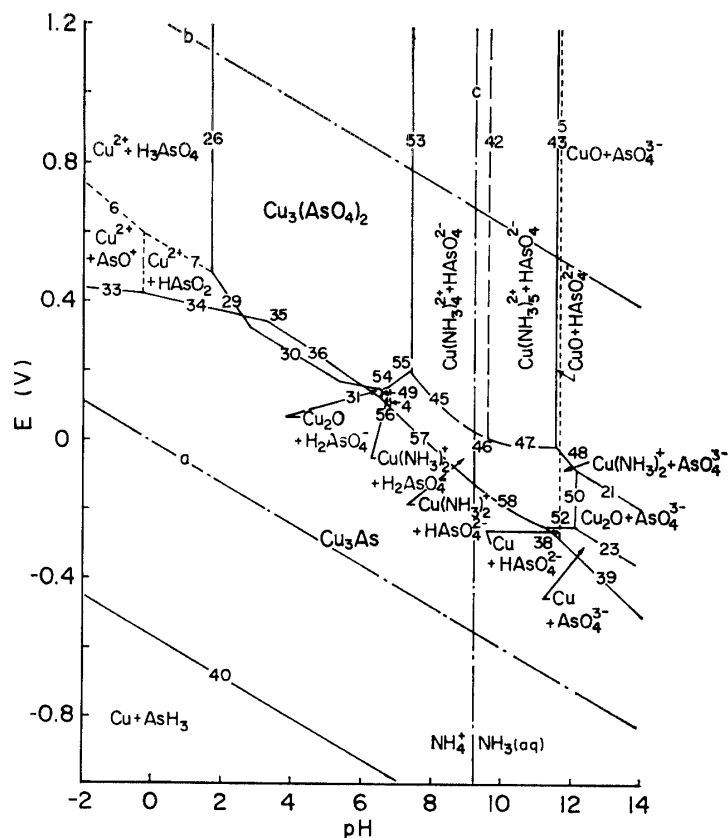
$$\text{pH} = 9.26 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$



第5図 25°C における Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図  
 $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 0.3 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{As}]_{\text{T}} = 0.1 \text{ mol/l}$ ,  
 $P_{\text{AsH}_3} = 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 1.0 \text{ mol/l}$

第5表 25℃における Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の反応と平衡電位, 平衡 pH

- (53)  $3\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{HAsO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 + 12\text{NH}_4^+$   
 $\text{pH} = 8.59 - 1.2 \log [\text{NH}_4^+] + 0.3 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 0.2 \log [\text{HAsO}_4^{2-}]$
- (54)  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{NH}_4^+ + 3\text{e}^- = 3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}^+$   
 $E = -0.258 + 0.0394 \text{pH} + 0.1182 \log [\text{NH}_4^+] - 0.0591 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] - 0.0394 \log [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$
- (55)  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{NH}_4^+ + 3\text{e}^- = 3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$   
 $E = -0.524 + 0.0788 \text{pH} + 0.1182 \log [\text{NH}_4^+] - 0.0591 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] - 0.0394 \log [\text{HAsO}_4^{2-}]$
- (56)  $3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 12\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{As} + 6\text{NH}_4^+ + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.756 - 0.0887 \text{pH} - 0.0443 \log [\text{NH}_4^+] + 0.0222 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + 0.0074 \log [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$
- (57)  $3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{HAsO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{As} + 6\text{NH}_4^+ + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.806 - 0.0960 \text{pH} - 0.0443 \log [\text{NH}_4^+] + 0.0222 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + 0.0074 \log [\text{HAsO}_4^{2-}]$
- (58)  $3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{HAsO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{As} + 6\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $E = 0.396 - 0.0517 \text{pH} - 0.0443 \log [\text{NH}_3] + 0.0222 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] + 0.0074 \log [\text{HAsO}_4^{2-}]$
- (59)  $\text{CuO} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{pH} = 9.86 + 2 \log [\text{NH}_3] - 0.5 \log [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$



第6図 25℃における Cu-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図  
 $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 0.3 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{As}]_{\text{T}} = 0.1 \text{ mol/l}$ ,  
 $P_{\text{AsH}_3} = 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 5.0 \text{ mol/l}$

## 5. 電位-pH 図から予想される $\text{Cu}_3\text{As}$ を含む製錬中間産物の湿式処理法

$\text{Cu-As-H}_2\text{O}$  系の電位-pH 図から明らかなように  $0 < \text{pH} < 2$  の酸性溶液で  $\text{Cu}_3\text{As}$  を酸化溶解すると  $[\text{Cu}]_{\text{T}} = 0.3 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{As}]_{\text{T}} = 0.1 \text{ mol/l}$  のときは銅は  $\text{Cu}^{2+}$  の形で, ヒ素は  $\text{HAsO}_2$  (3価) の形で完全に溶解するから, イオン交換樹脂法や溶媒抽出法により銅とヒ素の分離が可能である.

中性溶液での  $\text{Cu}_3\text{As}$  の酸化溶解は  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  に変わるので浸出は不可能であろう.

アルカリ溶液では銅は  $\text{Cu}$  あるいは  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  の形で沈殿し, ヒ素は  $\text{HAsO}_4^{2-}$  あるいは  $\text{AsO}_4^{3-}$  (5価) の形で溶解するので沈殿分離法により銅とヒ素は分離できると考えられるが, 完全にヒ素を含まない含銅沈殿物を得ることができるかが問題となろう.

$\text{Cu-As-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  系の電位-pH 図より  $\text{Cu}_3\text{As}$  はアンモニア浸出すると銅はアンミン錯イオンの形で, ヒ素は  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (5価) の形で完全に溶解する. 従って  $\text{As(V)}$  はマグネシア混液を添加して  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として晶出させ, ヒ素と銅を分離することが可能である<sup>8)</sup>, またイオン交換樹脂法や溶媒抽出法の適用による銅とヒ素の分離も可能であろう.

## 6. 結 言

$\text{Cu-As-H}_2\text{O}$  系と  $\text{Cu-As-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  系の電位-pH 図を  $\text{Cu}_3\text{As}$  の標準生成自由エネルギーの値は Barin らの著書の値をとり, 他は National Bureau of Standards の推奨値を用いて作製した. その結果に基づいて含ヒ素製錬中間物の湿式処理法についての考え方を示した.

8) 戸沢一光, 梅津良昭, 西村忠久: 選研彙, **35** (1979), 127.